

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年9月13日 (13.09.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/67528 A1

(51) 国際特許分類: H01M 4/38

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/01747

(22) 国際出願日: 2001年3月6日 (06.03.2001)

(KASAMATSU, Shinji) [JP/JP]; 〒576-0034 大阪府交野市天野が原4-28-106 Osaka (JP). 島村治成 (SHI-MAMURA, Harunari) [JP/JP]; 〒573-1103 大阪府枚方市楠葉野田2-56-3 Osaka (JP). 新田芳明 (NITTA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒573-1122 大阪府枚方市西船橋1-53-6 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(30) 優先権データ:
特願2000-61483 2000年3月7日 (07.03.2000) JP
特願2001-58323 2001年3月2日 (02.03.2001) JP

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

添付公開書類:
国際調査報告書

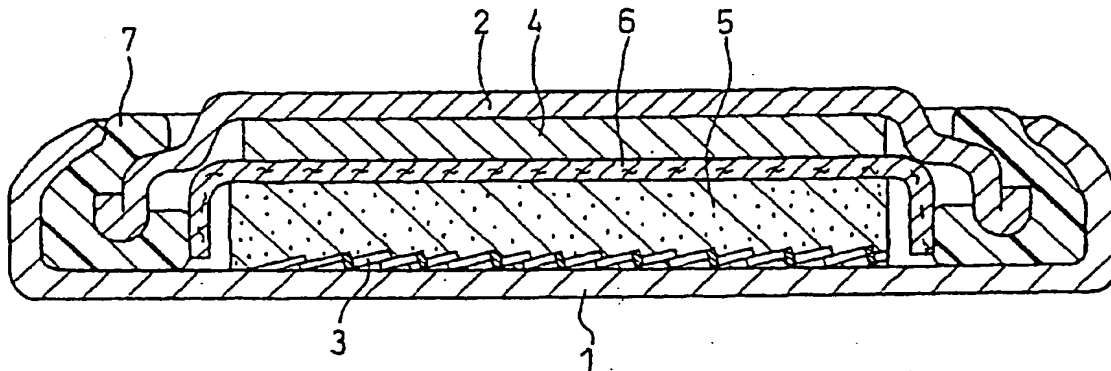
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 笠松真治

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

(57) Abstract: In order to ease the lowering of electron conductivity due to fine particles pulverized by repeated charging/discharging when composite particles containing Si or Sn are used for a cathode, a particle size ratio D_c/D_a between the median diameter D_a of a cathode material and the median diameter D_c of a conductive material is set to 0.02 to 0.5.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/67528 A1



(57) 要約:

S i または S n を含む複合粒子を負極に用いた場合に、充放電の繰り返しにより粒子が微粉化することによる電子導電性の低下を改善するため、負極材料のメジアン径 D_a と導電材のメジアン径 D_c の粒径比 D_c / D_a を 0.02 ~ 0.5 とする。

明 細 書

非水電解質二次電池

技術分野

本発明は、高い容量を有し、かつサイクルによる放電容量の低下が改善された非水電解質二次電池、特にその負極に関する。

背景技術

近年、移動体通信機器および携帯電子機器などの主電源として利用されているリチウム二次電池は、高い起電力およびエネルギー密度を有している。

このリチウム二次電池の負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料が使用されている。しかし、炭素材料の一つである黒鉛の理論容量は 372 mAh/g であり、リチウム金属単体の理論容量の 10% 程度と少ない。リチウム二次電池の容量をさらに大きくするためには、新規な負極材料の開発が不可欠である。

このような観点から、例えば特開平 7-240201 号公報においては、非鉄金属の珪化物が負極材料として提案され、特開平 9-63651 号公報においては 4B 族元素と P および Sb の少なくとも一つとを含む金属間化合物からなり、 CaF_2 型、ZnS 型または AlLiSi 型の結晶構造を有する負極材料が提案されている。

また、特開平 11-86854 号公報においては、Si または Sn などからなる相と、Si および Snなどを構成元素の一つとする金属間化合物からなる相とを含む粒子からなる負極材料を用いることが提案されている。

しかし、上述のような、少なくともSiまたはSnを含む合金材料の電子伝導性は余り高くない。したがって、これを電極に用いる場合には、同時に電極中の電子伝導性を高めるために、導電材を併用する必要がある。

また、少なくともSiまたはSnを含む合金材料の、リチウム吸蔵・放出時における体積変化が、炭素材料などに比べて比較的大きいという問題もある。すなわち、リチウム二次電池の負極に用いられる合金粉末は、充放電を繰り返すことにより破壊してさらに微粉化する。そしてこの微粉化が生じると、電気化学的反応に関与できない粒子が生じ、全体としての電子導電性の低下を招くという問題がある。

したがって、本発明は、以上のような問題点を解消し、ケイ素またはスズを少なくとも構成元素として含む合金を負極に用い、その負極の電子導電性を改善することにより、充放電サイクル特性の改善された非水電解質二次電池用負極の提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、核粒子と前記核粒子の表面の少なくとも一部を覆う被覆層を有する複合粒子からなるリチウムを吸蔵放出可能な負極材料、および黒鉛質粒子からなる導電材を含む負極を具備する非水電解質二次電池であって、(a) 前記核粒子を構成する固相Aがケイ素およびスズよりなる群から選択される少なくとも1種からなり、(b) 前記被覆層を構成する固相Bが、ケイ素およびスズよりなる群から選択される少なくとも1種と、ケイ素、スズおよび炭素を除く2族～14族元素よりなる群から選択される少なくとも1種との固溶体または金属間化合物からなり、さらに、(c) 前記負極材料のメジアン径 D_a と前記導電材のメジアン径 D_c の比 D_c/D_a が0.02～0.5であることを特徴とする非水

電解質二次電池に関する。

前記固相 A がスズからなり、前記固相 B が Ti_2Sn からなるのが有効である。

また、前記固相 A がケイ素からなり、前記固相 B が Ti_2Si からなるのが有効である。

また、前記導電材を、前記負極材料 100 重量部に対して 5～60 重量部含有するのが有効である。

また、前記負極材料のメジアン径が $0.1 \sim 500 \mu m$ であるのが有効である。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施例で使用したコイン型非水電解質二次電池の縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る非水電解質二次電池の最大の特徴は、その負極の構成にある。

すなわち、本発明者らは、本発明の負極が含む負極材料（負極活物質）として、固相 A からなる核粒子の表面の少なくとも一部を固相 B によって被覆してなる複合粒子を用い、前記固相 A をケイ素およびスズよりなる群から選択される少なくとも一種で構成し、前記固相 B をケイ素およびスズよりなる群から選択される少なくとも 1 種と、ケイ素、スズおよび炭素を除く 2 族～14 族元素よりなる群から選択される少なくとも一種との固溶体または金属間化合物で構成した。

そして、本発明者らは、鋭意検討の結果、導電材として黒鉛質粒子を用い、上記負極材料のメジアン径 D_a と導電材のメジアン径 D_c の粒径

比 D_c / D_a を 0.02 ~ 0.5 とすれば、改善された充放電サイクル特性を有する非水電解質に自伝値を得ることができることを見出したのである。

この粒径比の範囲内で充放電サイクル特性が改善されるのは、以下の理由によるものと考えられる。

すなわち、粒径比が上記範囲にある場合、負極材料である複合粒子の表面と導電材である黒鉛質粒子との接触界面を複数設けることができ、接触面積を増大させることができる。

また、負極材料の粒子間の空隙などにも導電材が容易に充填され、その分散度も向上することから、さらに負極の電子伝導性が良好になる。したがって、良好な電子伝導ネットワークが形成された負極を得ることができる。

さらに、充放電の繰り返しにより負極材料粒子が微細化した場合にも、周囲に存在する導電材粒子が良好な電子伝導ネットワークを形成していることから、充放電サイクル特性への影響を低減させることができる。

一方、粒径比 D_c / D_a が 0.02 未満の場合、導電材粒子の大きさが負極材料粒子に比べて過小となり、単位重量当たりの粒子数が多くなる。

この場合、負極材料から集電体までの電子伝導経路間に関与する導電材粒子数が多くなり、負極材料粒子と導電材粒子の接触界面のみならず、導電材粒子同士の接触界面が増大するため、電子伝導経路が複雑となり十分な充放電特性が得られなくなってしまう。

また、粒径比 D_c / D_a が 0.5 を超えると、負極材料の核粒子に対する導電材の接触面積が小さくなり、十分な集電性が得られず好ましくない。

なお、この負極材料と導電材のメジアン粒径は湿式のレーザー式粒度

分布測定法により測定することができる。

本発明に用いられる正極及び負極は、リチウムを電気化学的かつ可逆的に吸蔵・放出できる正極材料や負極材料に導電材、結着剤等を含む合剤層を集電体の表面に塗着して作製されたものである。

本発明で用いられる負極材料は、上述のように、固相 A からなる核粒子の周囲の全面または一部を固相 B によって被覆した複合粒子からなり、前記固相 A がケイ素およびスズよりなる群から選択される少なくとも一種で構成され、前記固相 B が 2 族～14 族元素（ケイ素、スズおよび炭素を除く。）よりなる群から選択される少なくとも一種と、ケイ素およびスズよりなる群から選択される少なくとも一種とからなる固溶体または金属間化合物で構成される。

ここで、固相 A と固相 B の好ましい組合せを表 1 に示す。

表 1

固相 A	固相 B
Sn	Ti ₂ Sn、Mg ₂ Sn、FeSn ₂ 、MoSn ₂ 、Zn-Sn 固溶体、Cd-Sn 固溶体、In-Sn 固溶体、Pb-Sn 固溶体
Si	Mg ₂ Si、CoSi ₂ 、NiSi ₂ 、Zn-Si 固溶体、Al-Si 固溶体、Sn-Si 固溶体、TiSi ₂

ここで、本発明の負極材料である複合粒子の製造方法について説明する。

本発明の複合粒子は固溶体または金属間化合物からなる。そのため、この複合粒子は、その構成元素を所定の比率で混合して得られる混合物を高温で熔融し、熔融物を乾式噴霧法、ロール急冷法または回転電極法などで急冷および凝固させて得る。その際、必要に応じて粉碎および分級などにより粒径を調節する。

また、さらに必要に応じて、金属状態図におけるその粒子の構成元素比率での固相線温度よりも低い温度で熱処理することにより、好ましい固溶体または金属間化合物の組織を得ることができる。

この方法は、熔融物を急冷および凝固することにより、固相 A からなる核の周囲の全面または一部に固相 B を析出させて被覆し、本発明の負極材料を得るものである。

その後の熱処理により、固相 A および固相 B の均一性を高めることができるが、熱処理をしない場合でも本発明の負極材料を得ることができる。また、急冷および凝固の方法は上記の方法に限られるものではない。

また、固相 A からなる粉末の表面に、固相 A の構成元素を除いた固相 B の構成元素からなる層（前駆体層）を付着させたのち、金属状態図におけるその粒子の構成元素比率での固相線温度よりも低い温度で熱処理することによって、本発明の負極材料を得ることができる。

この熱処理により固相 A の構成元素が前駆体層に拡散し、前記前駆体層の組成が変化して固相 B となる。

上記前駆体層を付着する方法としては、例えばメッキ法またはメカニカルアロイング法などがあげられる。

メカニカルアロイング法においては熱処理をせずに本発明の複合粒子を得ることもできる。

なお、付着の方法は上記の方法に限られるものではない。

さらに、その他の負極材料の製造方法を説明する。

固相 A の構成元素と、固相 A の構成元素を除いた固相 B の構成元素との組合せ、または上記組合せた元素からアーク溶解法を用いて得られたインゴットを出発原料として用い、例えばアトライタミル、ボールミル、遊星ボールミルもしくはインパクトミルなどを用いるメカニカルアロイ法またはメカニカルグライディング法などのメカノミリング的手法に

よって、本発明の複合粒子を得ることもできる。

また、この場合、スズを明確に存在させる条件として、反応雰囲気窒素ガスを含む雰囲気、例えばすべてのガス体積の50%以上が窒素ガスである反応雰囲気などを用いるのが好ましい。

また、本発明に用いられる導電材は黒鉛質粒子である。黒鉛は高い電子伝導性を有し、上記負極材料の電子伝導性を補完し、さらに非水電解液に対する濡れ性も比較的高く、リチウムイオンの伝導性を良好にする。黒鉛質粒子を構成する黒鉛としては、例えば天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛および膨張黒鉛などのグラファイトなどがあげられる。

なかでも、広角X線回折により算出される炭素層間距離 d_{002} が $0.335 \sim 0.339 \text{ nm}$ であるグラファイトが電子伝導性に優れており好ましい。

また、これらの導電材は、それぞれ単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いてもよい。さらに、黒鉛質材料と他の導電性材料を併用してもよい。

導電材は、負極材料100重量部当たり5～60重量部含有することが好ましい。5重量部以下になると十分な電子伝導性が確保できない。また60重量部以上では過剰量の導電材を添加することになり、電極容量の低下が大きく実用上望ましくない。導電材は負極材料100重量部当たり5～60重量部含有することが好ましく、さらに好ましくは10重量部～50重量部である。

つぎに、負極材料のメジアン径は $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。負極材料のメジアン径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合、負極材料の表面積が大きくなり表面酸化物の生成量が増大するとともに、負極材料自体の電子伝導性が低下してしまい好ましくない。 $500 \mu\text{m}$ を超えると、負極材料の粒子内での電子伝導性の寄与が大きくなってしまい、導電材

による電子伝導性の向上の効果が十分に得られなくなり好ましくない。

好ましくは $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 45 \mu\text{m}$ である。

ここで、本発明に用いられる負極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤としては、例えばスチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の(Na⁺)イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の(Na⁺)イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の(Na⁺)イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の(Na⁺)イオン架橋体などがあげられる。

本発明に用いられる負極用集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限はない。負極用集電体を構成する材料としては、例えばステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素および導電性樹脂などの他に、銅またはステンレス鋼の表面をカーボン、ニッケルまたはチタンで処理したものなどがあげられる。特に、銅および銅合金が好ましい。

これらの材料の表面を酸化させてもよい。

また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。

負極用集電体の形状に関しては、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが用いられる。

本発明における非水電解質二次電池は、非水電解質、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極、および上記負極から構成される。

本発明の非水電解質二次電池に用いられる正極は、リチウムイオンを

電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極材料、導電材および結着剤などを含む合剤を集電体の表面に塗着して作製される。

本発明における正極材料としては、リチウム含有または非含有化合物を用いることができ、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （MはNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBよりなる群から選択される少なくとも一種、 $x = 0 \sim 1.2$ 、 $y = 0 \sim 0.9$ 、 $z = 2.0 \sim 2.3$ ）などがあげられる。

ここで、上記のx値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。ただし、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物などの他の正極材料を用いることも可能である。また、複数の異なった正極材料を混合して用いることも可能である。

正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明で使用する正極用導電材は、用いる正極材料の充放電電位において、化学変化を起こさない電子導電性材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）および人造黒鉛などのグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラックおよびサーマルブラックなどのカーボンブラック、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを、それぞれ単独で、また

は任意に組み合わせて用いることができる。

これらの導電材のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラックが特に好ましい。

導電材の添加量は、特に限定されないが、正極材料に対して1～50重量％が好ましく、特に1～30重量％が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15重量％が特に好ましい。

本発明に用いられる正極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤は、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）である。

本発明に用いられる正極用集電体としては、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。正極用集電体を構成する材料としては、例えばステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウムまたはステンレス鋼の表面をカーボンまたはチタンで処理したものが用いられる。

特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。

これらの材料の表面を酸化させてもよい。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。

集電体の形状に関しては、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1～500 μm のものが用いられる。

電極合剤には、導電材および結着剤のほか、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤およびその他の各種添加剤を用いることができる。

フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば特に制限はない。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンな

どのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合剤に対して0～30重量%が好ましい。

本発明における負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

本発明に用いられる非水電解質は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート

（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの鎖状カーボネート、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル、 γ -ブチロラクトンなどの γ -ラクトン、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）などの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテルなどの有機溶媒をあげることができ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組み合わせて用いることができる。

なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと鎖状カーボネートと脂肪族カルボン酸エステルとの混合系が好ましい。

これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えばLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAlCl₄、LiSbF₆、LiSCN、LiCl、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、Li(CF₃SO₂)₂、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiB₁₀Cl₁₀、低級脂肪族カルボン

酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミドなどがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組み合わせて用いることができる。特に LiPF_6 を含ませることがより好ましい。

本発明における特に好ましい非水電解質は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、支持塩として LiPF_6 を含む電解液である。

これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極材料や負極材料の量や電池のサイズによって必要量を用いることができる。

支持電解質の非水溶媒に対する溶解量は特に限定されないが $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましい。特に、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

また、電解液のほかに、つぎのような固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。

なかでも Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--LiI--LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{--}(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{--Li}_2\text{S--SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが有効である。

有機固体電解質では、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、これらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効である。

さらに、放電容量や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加することも有効である。例えば、トリエチルフォスファイト、

トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテルなどをあげることができる。

——本発明に用いられるセパレータとしては、大きなイオン透過度、所定の機械的強度、および絶縁性を有する微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性および疎水性の観点から、ポリプロピレンおよびポリエチレンなどのオレフィン系ポリマーの単独または組み合わせまたはガラス繊維などからつくられた、シート、不織布または織布が用いられる。

セパレータの孔径は、電極シートより脱離した正負極材料、結着剤、導電材が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であるものが望ましい。

セパレータの厚みは、一般的には、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ が用いられる。

また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ であることが望ましい。

また、ポリマー材料に、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収保持させたものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極、負極と一体化した電池を構成することも可能である。このポリマー材料としては、有機電解液を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。

電池の形状としては、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型、電気自動車などに用いる大型のものなどいずれでもよい。

また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などに用いることができるが、特にこれらに限定されるわけではない。

以下に、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

実施例 1

まず、負極材料を製造した。

負極材料を構成するケイ素およびニッケルの粉体またはブロックを、元素比率 $\text{Si} : \text{Ni} = 69 : 31$ で溶解槽に投入し、 1415°C で溶解し、得られた熔融物をロール急冷法で急冷および凝固させて凝固物を得た。

続いて、その凝固物を固相線温度である 993°C よりも $10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度低い温度で、不活性雰囲気下、20時間熱処理を行った。

この熱処理後の凝固物をボールミルで粉砕し、篩で分級して固相 A が Si で、固相 B が NiSi_2 である負極材料を得た。これらの負極材料は電子顕微鏡観察結果から Si 粒子の周囲の全面または一部が NiSi_2 によって被覆されていることが確認できた。

次に、図 1 に示される R2016 サイズ（直径 20.0 mm 、総高 1.6 mm ）のコイン型非水電解質二次電池を作製した。

図 1 において、ステンレス鋼板製のセルケース 1 およびカバー 2 間はポリプロピレン製ガスケット 7 を介して気密にシールされている。負極材料成型極 5 は、セルケース 1 の内底面に溶接されたステンレス鋼製エキスパンドメタルからなる集電体 3 と一体成型されている。

カバー 2 内面には円板状金属リチウム極 4 が圧着されている。負極材

料成型極 5 と金属リチウム極 4 との間は微孔性ポリプロピレン膜からなるセパレータ 6 により隔離され、極間、負極材料成型極 5 およびセパレータ 6 内に有機電解液が注液含浸されている。

ここで、負極材料成型極 5 は、上記 Si と Ni Si₂ からなる複合粒子（メジアン径 17 μ m または 55 μ m）である負極材料、導電材として表 2 に示すメジアン径を有する黒鉛質材料および結着剤であるポリフッ化ビニリデンを、重量比が 85 : 10 : 5 となるように混合して得られる合剤を、集電体 3 上に一体成型して作製した。

セルケース 1 内に成型された負極材料成型極 5 を 80℃ で十分に減圧乾燥したのち、コイン型非水電解質二次電池 A～O を組み立てた。

有機電解液としてはエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）との等体積混合溶媒に電解質である溶質の六フッ化リン酸リチウムを 1 mol / l 溶解させたものを用いた。

上記のコイン型非水電解質二次電池 A～O について充放電サイクル試験を行った。具体的には充電および放電を電流密度 0.5 mA / cm² の定電流で、まず 0 V になるまで充電した後、3 V になるまで放電した。このような条件で充放電を繰り返した。また、充放電は 20℃ の恒温槽の中で行った。

なお、充放電は 50 サイクルまで繰り返し行い、初期の放電容量に対する 50 サイクル目の放電容量の比を容量維持率として算出した。ここでの充放電とは実電池の充放電反応に合わせた。つまり、負極材料（複合粒子）へのリチウム吸蔵反応を充電とし、放出反応を放電とした。

結果を表 2 に示す。

表 2

電池 No.	Si/NiSi ₂ 複合粒子の メジアン径 (μm)	黒鉛質粒子の メジアン径 (μm)	容量維持率 (%)
A 1	1 7	0 . 2	7 3
B 1	1 7	0 . 4	9 5
C 1	1 7	0 . 8	9 2
D 1	1 7	1 . 2	9 1
E 1	1 7	2	8 8
F 1	1 7	4	8 6
G 1	1 7	8	8 2
H 1	1 7	1 2	7 1
I 1	5 5	0 . 8	7 3
J 1	5 5	1 . 2	9 6
K 1	5 5	2	9 4
L 1	5 5	4	9 1
M 1	5 5	1 2	8 7
N 1	5 5	2 0	8 4
O 1	5 5	2 3	7 6

実施例 2

本実施例においては、負極材料として固相 A が S n、固相 B が Mg₂S n である複合粒子を用いた。この負極材料は、溶解を 7 7 0 °C で行ったこと、熱処理を 2 0 4 °C よりも 1 0 ~ 5 0 °C 程度低い温度で行ったこと以外は、実施例 1 の負極材料と同様にして製造した。

さらに、この負極材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にコイン型非水電解質二次電池を作製し、実施例 1 と同様の試験を行った。その結果を表 3 に示す。

表 3

電池 No.	Sn/Mg ₂ Sn複合粒子の メジアン径 (μm)	黒鉛質粒子の メジアン径 (μm)	容量維持率 (%)
A 2	1 8	0 . 2	7 1
B 2	1 8	0 . 4	9 3
C 2	1 8	0 . 8	9 3
D 2	1 8	1 . 2	8 9
E 2	1 8	2	8 7
F 2	1 8	4	8 4
G 2	1 8	8	8 3
H 2	1 8	1 2	7 0
I 2	4 1	0 . 8	7 6
J 2	4 1	1 . 2	9 5
K 2	4 1	2	9 3
L 2	4 1	4	9 0
M 2	4 1	1 2	8 7
N 2	4 1	2 0	8 5
O 2	4 1	2 3	7 3

実施例 3

本実施例においては、以下の方法で合金を合成した。

ステンレスボール（直径15mm）1.5kgを入れたアトライタミル（容量1000ml）中に、Ti:Snの組成に対応する比率で各種金属（全て粒径45μm以下）を含む混合粉末を投入した。

本実施例で使用したアトライタミルは縦型回転式であり、最上部は任意の雰囲気（ガスおよび圧力）に設定可能な弁構造を有する。投入する混合粉末量は200gとした。

ボールおよび原料粉末が占める体積はアトライタミル内部の約2/3

であった。

本実施例における合成雰囲気は窒素、1.1 atmの条件で行った。上記雰囲気下で800 rpmの一定回転で1時間ミリングを行うことにより合金を合成した。合成操作後、得られた粒子の平均粒径が約10 μm の粉末が得られた。

上記粒子に対してX線回折分析を行ったところ、全ての粒子がブロードなピーク形状を示す低結晶あるいは非晶質な結晶構造を有することが判明した。

また透過型電子顕微鏡による粒子観察を行ったところ、粒子内に金属スズの存在が確認され、Snからなる固相Aと Ti_2Sn からなる固相Bを有し、そのほかTiNなどを含む複合粒子であることが分かった。

このように得られた負極材料を用いた以外は実施例1と同様にコイン型非水電解質二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行った。その結果を表4に示す。

表 4

電池 No.	Sn/Ti ₂ Sn複合粒子の メジアン径 (μm)	黒鉛質粒子の メジアン径 (μm)	容量維持率 (%)
A 3	1.7	0.1	74
B 3	1.7	0.4	93
C 3	1.7	0.8	94
D 3	1.7	1.2	89
E 3	1.7	2	87
F 3	1.7	4	83
G 3	1.7	8	70
H 3	1.7	12	63

実施例 4

本実施例においては、以下の方法で合金を合成した。

ステンレスボール（直径 6 mm）2 kg を入れたアトライタミル（容量 1 0 0 0 m l）中に、T i S i 2 の組成に対応する比率で各種金属（T i 粉末、S i 粉末、全て粒径 1 5 0 μ m 以下）を含む混合粉末を投入した。

本実施例で使用したアトライタミルは横型回転式であり、最上部は任意の雰囲気（ガスおよび圧力）に設定可能な弁構造を有する。投入する混合粉末量は 8 0 g とした。

ボールおよび原料粉末が占める体積はアトライタミル内部の約 2 / 3 であった。

その他の合成ミルとしては、縦型のアトライタミル、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ロッドミル、アクアマイザ（ホソカワミクロン製）およびこれらを応用した装置を用いても同様に合金を合成することが可能であった。

本実施例における合成は 1 a t m のアルゴン雰囲気下で行った。上記雰囲気下で 1 0 0 0 r p m の一定回転で 1 5 時間ミリングを行うことにより合金を合成した。合成操作後、得られた粒子の平均粒径が約 1 7 μ m の粉末が得られた。

上記粒子に対して X 線回折分析を行ったところ、全ての粒子がブロードなピーク形状を示す低結晶あるいは非晶質な結晶構造を有することが判明した。

また透過型電子顕微鏡による粒子観察を行ったところ、粒子内に金属シリコンの存在が確認され、S i からなる固相 A と T i , S i からなる固相 B を有した粒子であることが分かった。

このように得られた負極材料を用いた以外は実施例 1 と同様にコイン型非水電解質二次電池を作製し、実施例 1 と同様の試験を行った。その

結果を表 5 に示す。

表 5

電池 No.	Si/TiSi ₂ 複合粒子の メジアン径 (μm)	黒鉛質粒子の メジアン径 (μm)	容量維持率 (%)
A 4	1.7	0.1	70
B 4	1.7	0.4	96
C 4	1.7	0.8	90
D 4	1.7	1.2	86
E 4	1.7	2	86
F 4	1.7	4	84
G 4	1.7	8	65
H 4	1.7	12	60

以上の結果から、粒径比が 0.02～0.5 である場合、すなわち、電池 B 1～G 1、B 2～G 2、J 1～N 1、J 2～N 2、A 3～B 3 および A 4～B 4 の容量維持率が高く、サイクル特性が良好となっていることがわかる。これに対して、電池 H 1、H 2、O 1、O 2、C 3～H 3 および C 4～H 4 は最適な電子伝導ネットワークを有さず、これが充放電効率を低下させる要因となっていると考えられる。

また、電池 A 1、A 2、I 1 および I 2 は、粒子径比が小さすぎたため、電子抵抗が小さくなってサイクル特性が低下したと考えられる。

なお、実施例 3 および 4 では平均粒径 1.7 μm の負極材料を用いて検討を行ったが、平均粒径 0.1～10 μm 程度の同様な組成の微粉材料においても同様の効果が得られた。

また、本実施例ではコイン型電池を用いて試験を行ったが、円筒型電池やポリマー電解質を用いた積層型電池を用いた試験においても同様の結果が得られた。

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明によれば、サイクルによる放電容量の低下が改善された非水電解質二次電池を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 核粒子と前記核粒子の表面の少なくとも一部を覆う被覆層を有する複合粒子からなるリチウムを吸蔵放出可能な負極材料、および黒鉛質粒子からなる導電材を含む負極を具備する非水電解質二次電池であって、

(a) 前記核粒子を構成する固相Aがケイ素およびスズよりなる群から選択される少なくとも1種の元素からなり、(b) 前記被覆層を構成する固相Bが、前記固相Aを構成する元素と、ケイ素、スズおよび炭素を除く2族～14族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素との固溶体または金属間化合物からなり、さらに、(c) 前記負極材料のメジアン径 D_a と前記導電材のメジアン径 D_c の比 D_c/D_a が0.02～0.5であることを特徴とする非水電解質二次電池。

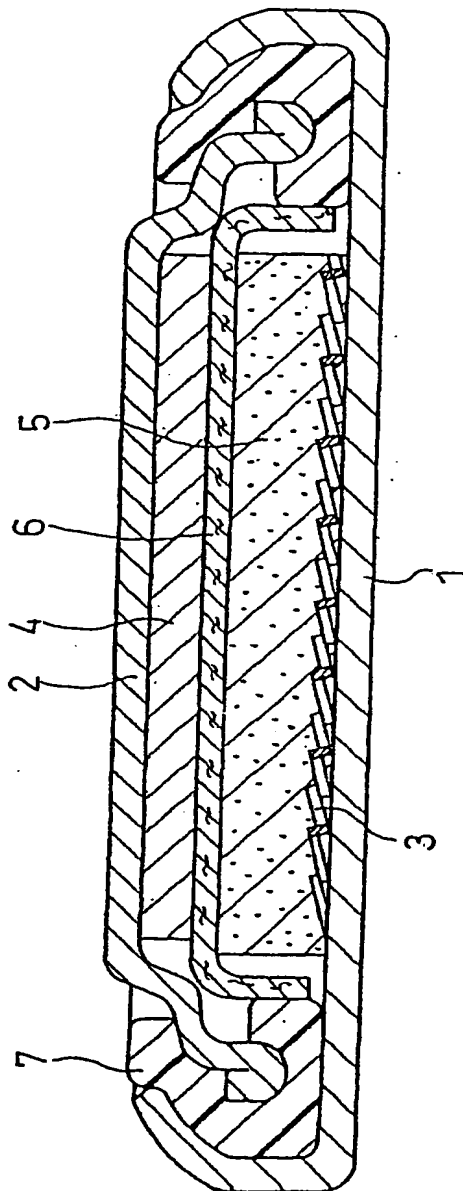
2. 前記固相Aがスズからなり、前記固相Bが Ti_2Sn からなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。

3. 前記固相Aがケイ素からなり、前記固相Bが Ti_2Si からなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。

4. 前記導電材を、前記負極材料100重量部に対して5～60重量部含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

5. 前記負極材料のメジアン径が0.1～500 μm であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M 4/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M 4/02-4/04, 4/38-4/62, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2000-12018, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 January, 2000 (14.01.00), Par. Nos. [0012], [0017], [0030] (Family: none)	1, 3-5
Y	EP, 867955, A1 (SEIKO INSTRUMENTS INC.), 30 September, 1998 (30.09.98), page 4, lines 6 to 12; page 4, lines 58 to page 5, line 3; page 5, line 52 to page 6, line 2 & JP, 10-270086, A (Seiko Instruments Inc.), 09 October, 1998 (09.10.98), Par. Nos. [0015], [0022], [0031]	1, 2, 4, 5
Y	JP, 10-223221, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 August, 1998 (21.08.98), Par. No. [0008] (Family: none)	1, 2, 4, 5
Y	JP, 11-86854, A (Hitachi, Ltd.), 30 March, 1999 (30.03.99), Par. Nos. [0010] to [0019] (Family: none)	1, 2, 4, 5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 May, 2021 (25.05.21)Date of mailing of the international search report
05 June, 2001 (05.06.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/02-4/04、4/38-4/62、10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 2000-12018, A (富士写真フイルム株式会社), 14. 1月. 2000 (14.01.00), 【0012】, 【0017】, 【0030】 (ファミリーなし)	1, 3-5
Y	E P, 867955, A1 (SEIKO INSTRUMENTS INC.), 30. September. 1998 (30.09.98), 第4頁第6~12行、同第58行~第5頁第3行、同第52行~第6頁第2行 & J P, 10-270086, A (セイコーインスツルメンツ株式会社), 9. 10月. 1998 (09.10.98), 【0015】, 【0022】, 【0031】	1, 2, 4, 5
Y	J P, 10-223221, A (旭化成工業株式会社), 21. 8月. 1998 (21.08.98), 【0008】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 05. 01

国際調査報告の発送日

05.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅 正之



4X

8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 1 1 - 8 6 8 5 4, A (株式会社日立製作所), 3 0 . 3 月 . 1 9 9 9 (3 0 . 0 3 . 9 9), 【0 0 1 0】 ~ 【0 0 1 9】 (ファミリーな し)	1, 2, 4, 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.